УДК 547:722:667.633:26

А.М. КАРАТЄЄВ, докт. хім. наук, ***Л.А. СУМЦОВА***, канд. техн. наук,
Д.О. ЛІТВІНОВ, стажист-викладач,
Ю.С. КОНАРЄВА, магістр, НТУ “ХПІ”, м. Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ НОВИХ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНИХ МОНОМЕРІВ НА ОСНОВІ ФУРФУРИЛГЛІЦИДНОГО ЕТЕРУ

В даній роботі досліджували можливість протікання реакції адуктоутворення Дільса – Альдера між ненасиченими олігоестерами та фурфурилгліцидним етером. Вивчені реакції взаємодії карбоксильних груп кислих олігоестерів з фурфурилгліцидним та фурфурилбензиловим етерами, встановлені всі кінетичні параметри цих реакцій. Отримано полімери, та вивчені їх фізико – механічні властивості.

The current work investigated the possibility for flow transfer of the Diels-Alder educt formation reactions between unsaturated oligoesters and furfuryl glycidyl ether. Interreacting reactions of carboxylic group of acid oligoesters with furfuryl glycidyl and furfuryl benzyl ether were also studied. All kinetics characteristic of these reactions were obtained. There polymers were obtained and their physic - mechanical properties determined.

В попередніх повідомленнях представлені кінетичні процеси термічної та фото полімеризації гідроксиестерів фурфурилгліцидного етеру (ЕФУ) з монокарбоновими кислотами у присутності комплексних онієвих каталізаторів та фото сенсибілізаторів з утворенням нових сітчастих полімерів [1 – 4].

Як добре відомо, фуранове кільце завдяки своїй будові здатне вступати до різних типів реакцій, однією з яких є реакція адуктоутвотення – реакція Дільса – Альдера (ДА). В області полімерної хімії ця реакція викликає підвищений інтерес, оскільки дозволяє поєднувати різні класи полімерів отримуючи нові матеріали з новими властивостями [5 – 8].

Дослідження цієї реакції на ненасичених олігоестерах та ЕФУ надає змогу отримати нові сітчасті полімери з новими властивостями, і тим самим замінити уже відомі активні розчинники, які відрізняються високою летючістю і спричиняють певні труднощі при використанні, та забруднюють довкілля.

Експериментальна частина.

Для проведення експерименту були синтезовані ненасичені олігоестери

на основі бутиленгліколю та малеїнового ангідриду (МА), з різним мольним співвідношенням, бутиленгліколь – малеїновий ангідрид (2 : 3) та (5 : 6).

Реакцію конденсації (рис. 1) контролювали шляхом визначення кислотного числа (К.Ч.) на протязі всього синтезу. Теоретичне К.Ч. продукту, з мольним співвідношенням (2 : 3), складає 243.96 мг КОН/г., синтез вели до К.Ч. = 237.91 мг КОН/г. Для продукту з мольним співвідношенням (5 : 6) теоретичне К.Ч. = 108.66 мг КОН/г., синтез проводився до К.Ч. = 106.52 мг КОН/г. Подібні олігоестери були синтезовані на янтарному ангідриді.

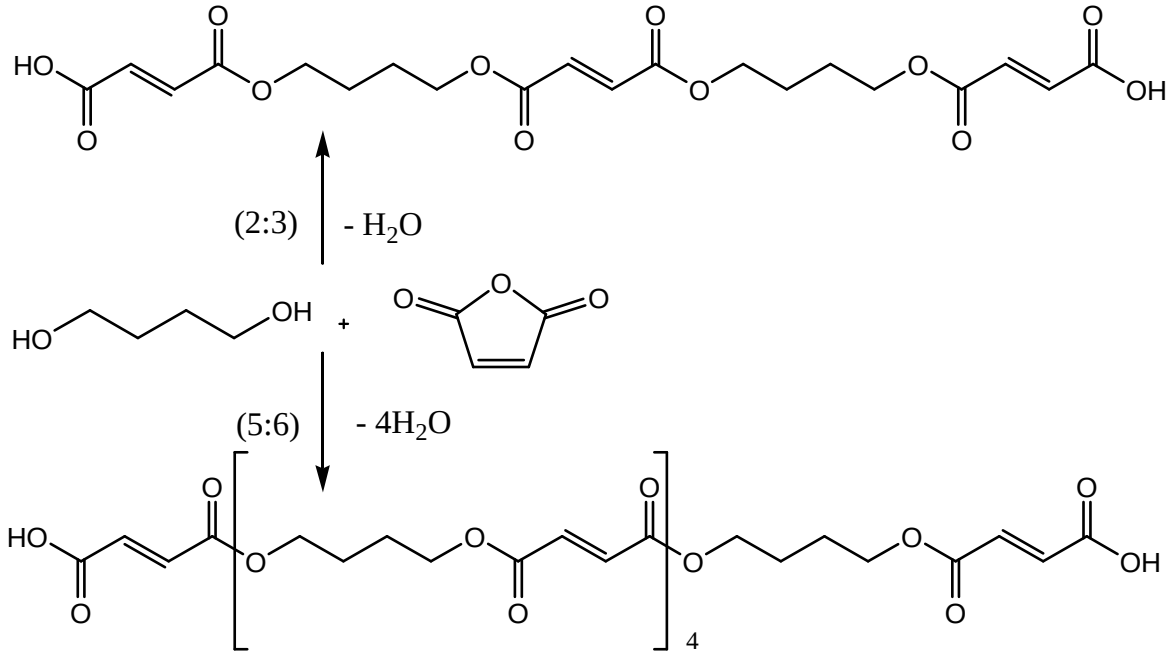


Рис. 1. Схема реакцій утворення ненасичених олігоестерів

ЕФУ синтезували за методикою [9], після вакуумної розгонки його коефіцієнт заломлення збігся з літературним – 1,4810. Епоксидне число дорівнює 27,32 %. Фурфурилбензиловий етер (ФБЕ), як речовина для модельної реакції, синтезували подібно методиці синтезу ЕФУ, вміст головного продукту оцінювали за допомогою йодного числа (Й.Ч.). Після вакуумної розгонки Й.Ч. = 266.38 г J_2/100 г., що становить 98,8 % від теоретичного. Діетилмалеїнат (ДЕМ), як речовина для модельної реакції, синтезували шляхом конденсації етилового спирту та малеїнового ангідриду. Аналіз діетилмалеїнату проводився шляхом визначення показника рефракції n^{20}_D = 1.4410 та к. ч. = 0 мг КОН/г., що відповідає літературним джерелам.

Термогравеметричні дослідження полімерів проводили за допомогою

дериватографа Q системи “Паулік-Паулік-Ердей”. Сухий, отверджений зразок полімеру аналізували в динамічному режимі, маса зразка 100 мг, швидкість нагрівання 5 °/хв. Товщина одержаних тривимірних сітчастих полімерів на скляній пластинці – 10 мкм.

Вміст гель – фракції визначали шляхом екстракції отверднених полімерів в апараті Сокслета толуолом до їх постійної маси.

Результати й обговорення.

Дослідження реакції між карбоксильною та епоксидною групами проводили шляхом взаємодії ЕФУ з насиченими олігоестерами янтарної кислоти (ОЕЯК) та ненасиченими олігоестерами малеїнової кислоти (ОЕМК) (мольне співвідношення (2 : 3)) для встановлення впливу ненасиченого зв’язку на протікання цієї реакції, оскільки у випадку з ненасиченим олігоестером може одразу проходити реакція ДА ненасиченої групи з фурановою складовою. Також для порівняння проводилась реакція виключно по епоксидній групі, при цьому використовувався фенілгліцидний етер (ФГЕ). Всі реакції проводились у присутності комплексного онієвого каталізатору $Et_3PhCH_2N{\cdot}FeCI_4$ (1 % мас.). Кінетика цих реакцій показана на рис. 2 та рис. 3. При аналізі кінетичних анаморфоз розраховані константи швидкості процесів взаємодії ЕФУ та ФГЕ з ПЕЯК та

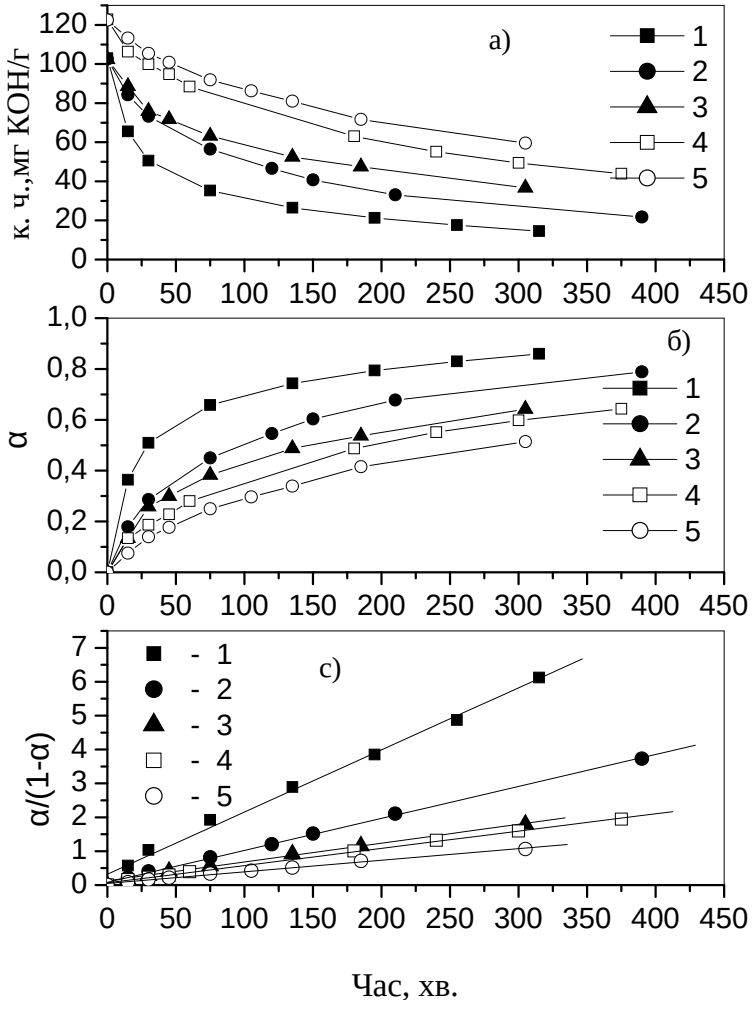


Рис. 2. Залежність кислотного числа (а), ступеню завершеності реакції (б), та аноморфози кінетичної кривої (с) у рамках рівняння другого порядку. 1, 2, 3 – реакція між ЕФУ та ОЕМК при (80, 60, 40)ºС відповідно; 4, 5 – реакція між ЕФУ та ОЕЯК при (80, 60)ºС відповідно.

ПЕМК. Енергію активації реакцій розраховували за наступною формулою:

$$E_a = -R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{k_1}{k_2}}{T_2 - T_1},$$

де E_a – енергія активації реакції, Дж/моль; R – універсальна газова постійна (8.31 Дж·моль/К); Т – температура реакції, К; k – константа швидкості реакції, $хв^{-1}$.

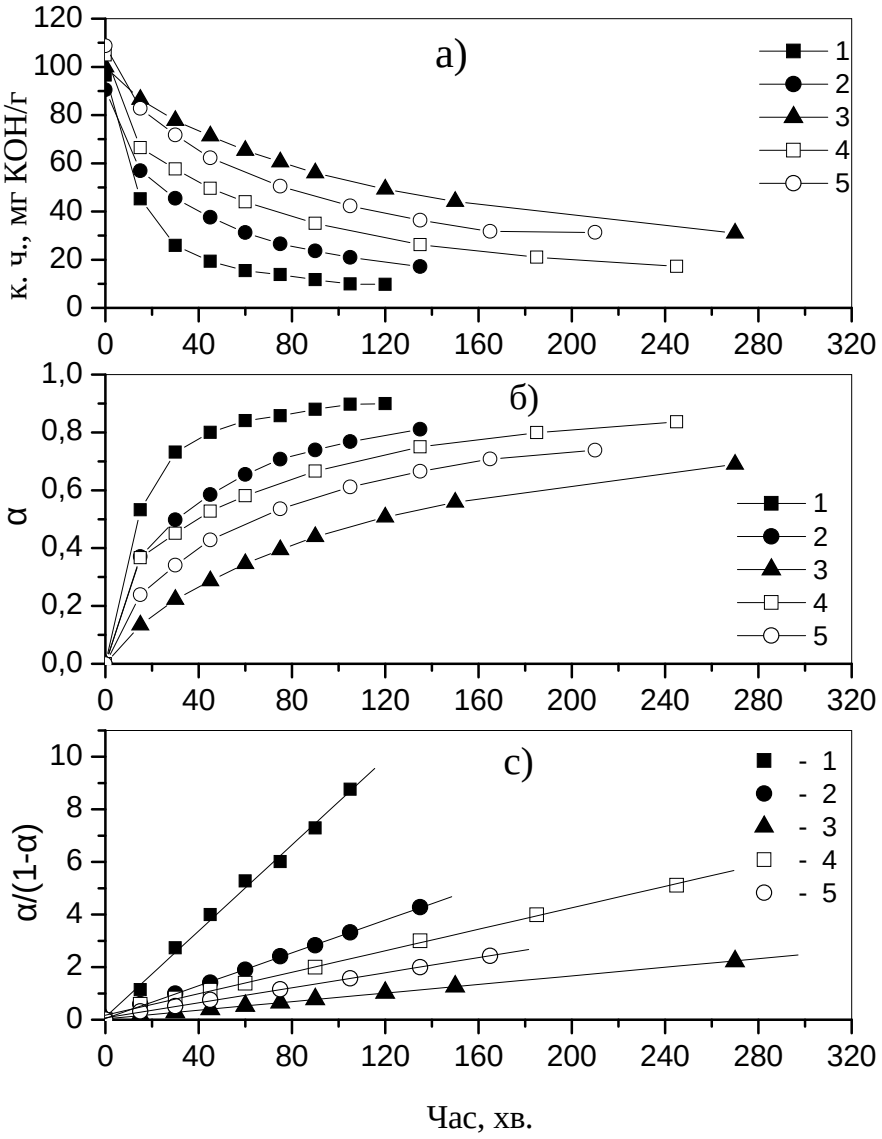


Рис. 3. Залежність кислотного числа (а), степеню завершеності реакції (б), та анаморфози кінетичної кривої (с) у рамках рівняння другого порядку.
1, 2, 3 – реакція між ФГЕ та ОЕМК при (80, 60, 40)°С відповідно;
4, 5 – реакція між ФГЕ та ОЕЯК при (80, 60)°С відповідно.

Також проведено розрахунок енергії активації шляхом побудови графічної залежності lnk = f (1/T) в ареніусовських координатах рис. 4.

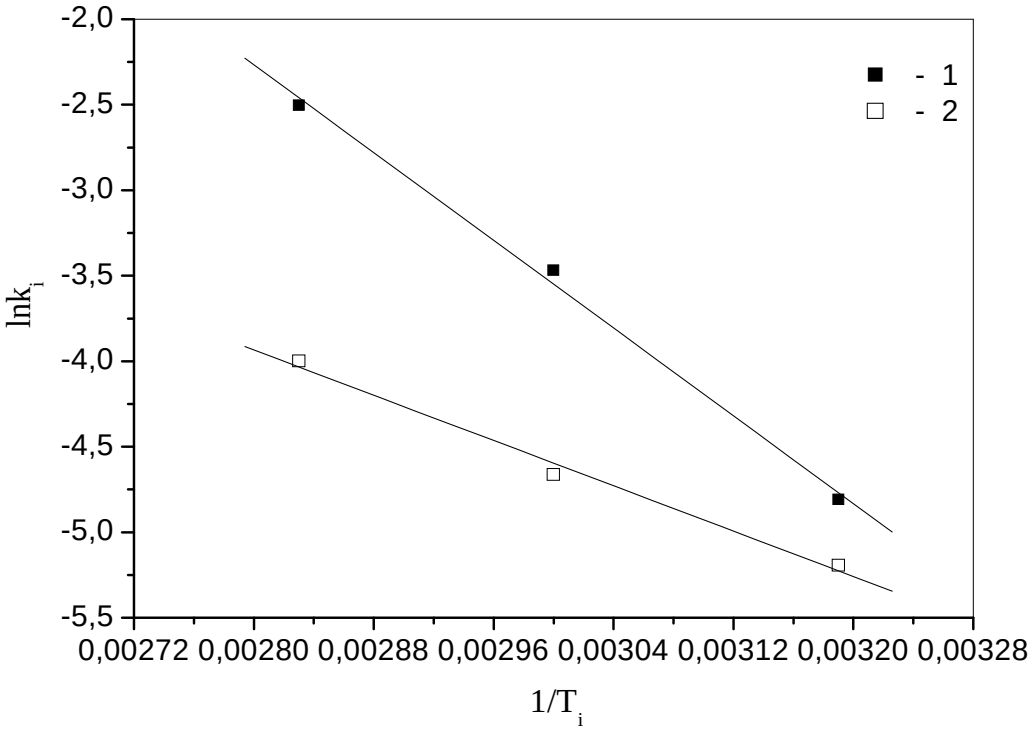


Рис. 4. Залежність lnk від 1/T в реакціях взаємодії ФГЕ з ОЕМК (1); ЕФУ з ОЕМК (2)

Розраховані константи швидкості та енергії активації наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

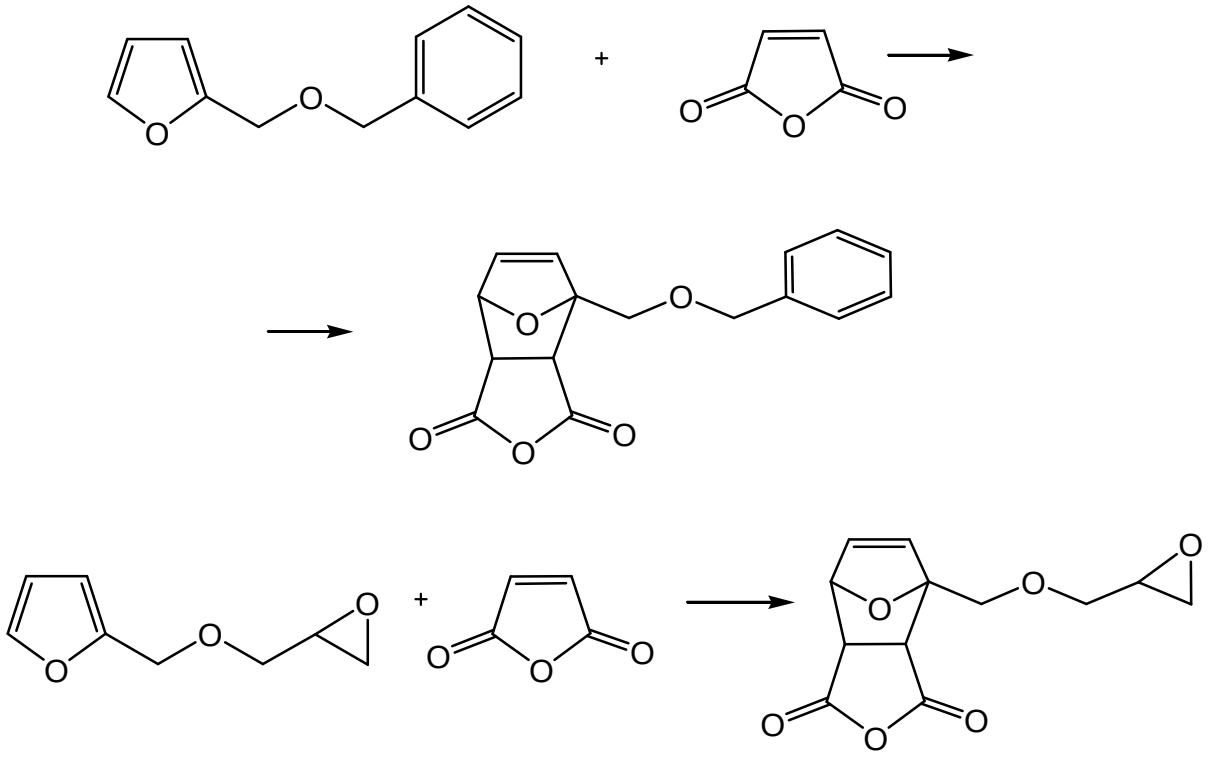
Значення констант швидкості та енергії активації процесів взаємодії ФГЕ та ЕФУ з карбоксилвмісними продуктами

Реакція, що досліджувалася	Температура реакції, °С	Значення константи швидкості реакцій, k, хв.$^{-1}$	Енергія активації, E_a, Дж/моль
ФГЕ – ОЕМК	80	0,0819	20,64
	60	0.03121	
	40	0.00817	
ФГЕ – ОЕЯК	80	0,02043	22,8
	60	0,01433	
ЕФУ – ОЕМК	80	0,01835	30,06
	60	0.00944	
	40	0.00555	
ЕФУ – ОЕЯК	80	0,0051	41,07
	60	0,00342	

Проаналізувавши всі кінетичні параметри реакцій ЕФУ та ФГЕ з насиченими та ненасиченими олігоестерами можна зробити висновок, що епоксидна група ФГЕ більш реакційно активна ніж у ЕФУ, характер протікання всих реакцій однаковий, константи швидкості цих реакцій відрізняються між собою в середньому в 2.7 рази.

Дослідження реакції Дільса-Альдера.

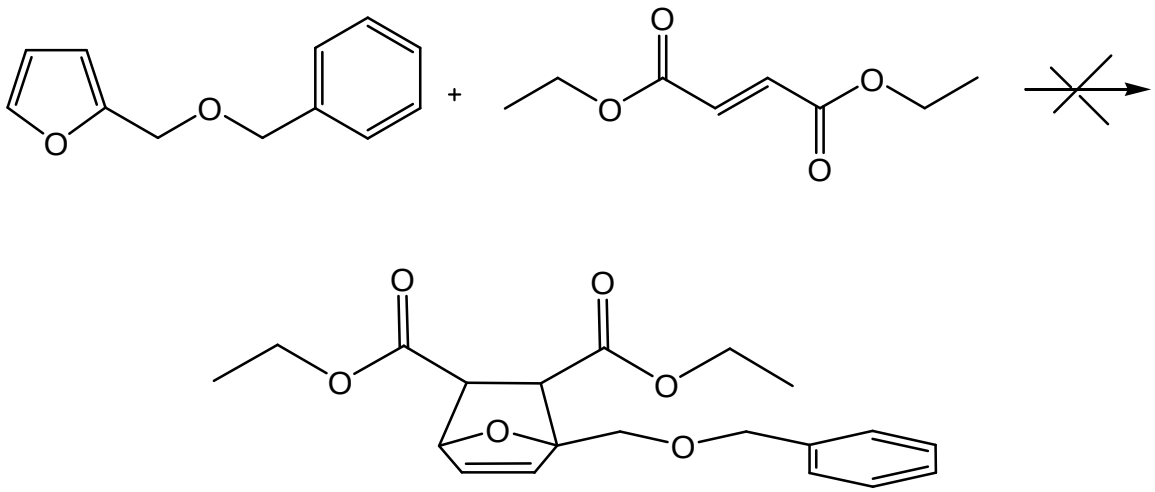
Як еталон для дослідження реакцій адуктоутворення вивчалися реакції взаємодії МА з ФБЕ та ЕФУ :



Реакції проводились у розчині циклогексанону на протязі 2.5 години при 25 °С та контролювалась по зміні Й.Ч. Постійна температура підтримувалася шляхом термостатування. На основі експериментальних даних вивчення кінетики реакцій взаємодії ФБЕ з МА та ЕФУ з МА (рис. 5) в рамках рівняння другого порядку визначені константи швидкості цих реакцій (табл. 2).

Кінетичні залежності Й.Ч., дають підтвердження схеми реакцій утворення адуктів ДА.

Можливість адуктоутворення в середині ланцюга вивчалась на модельних реакціях ДЕМ з ФБЕ. Впродовж реакції, яку проводили при різних інтервалах температурах (80 – 150 ºС) без та у присутності каталізаторів ($AlCl_3$, $Et_3PhCH_2N{\cdot}FeCI_4$ (1 % мас.)), не було зафіксовано зміни Й.Ч.



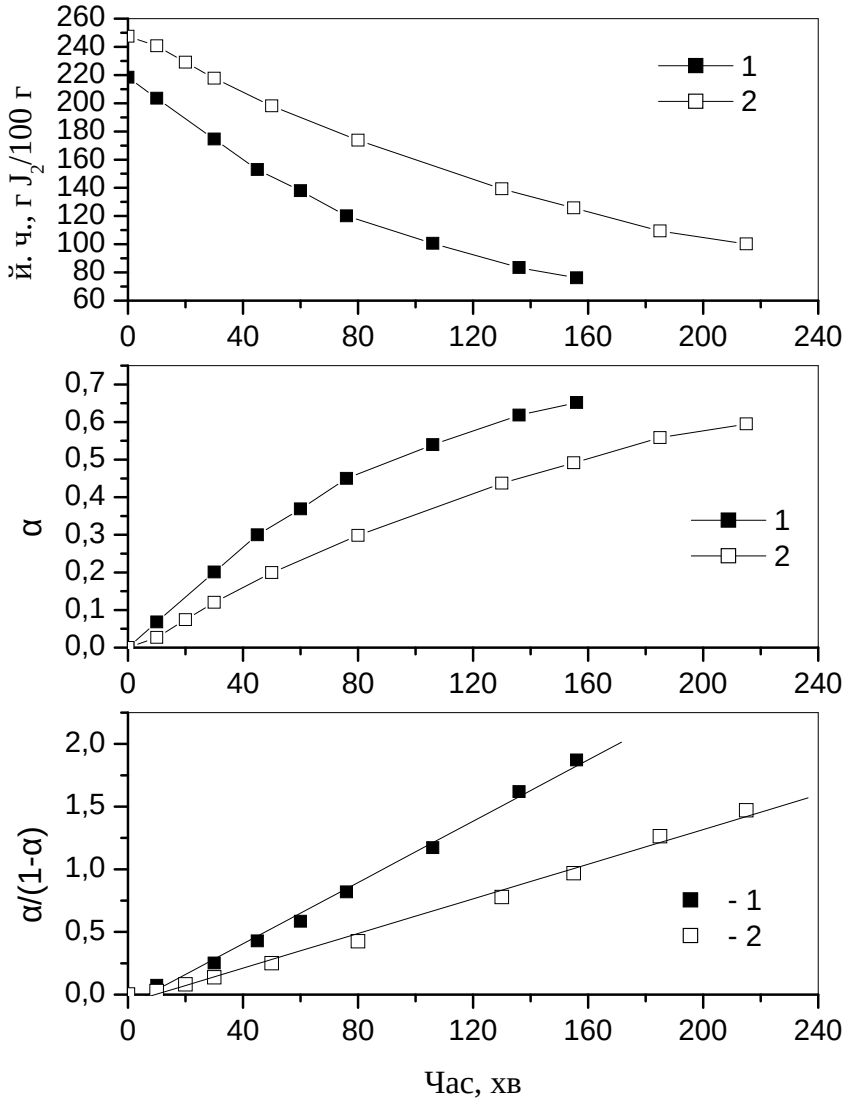


Рис. 5. Залежність йодного числа (а), ступеню завершеності реакції (б), та анаморфози кінетичної кривої (с) у рамках рівняння другого порядку. 1 – реакція між ФБЕ та МА; 2 – реакція між ЕФУ та МА.

Таблиця 2

Константи швидкості реакцій ФБЕ з МА та ЕФУ з МА

Реакція, що досліджувалася	Значення константи швидкості реакцій, хв.$^{-1}$
ФБЕ – МА	0,01223
ЕФУ – МА	0,00691

Реакція ДА ненасичених груп біля карбоксильної групи досліджувалась на синтезованих олігоестерах та ФБЕ і ЕФУ.

Процес взаємодії проводився аналогічно вище згаданої реакції. В результаті було встановлено, що і в цьому випадку адуктоутворення не відбувається, і як видно з інфра-червоного спектру проходить взаємодія кінцевих карбоксильних груп з оксирановим циклом ЕФУ з утворенням гідроксильних груп – 3500 ÷ 3400 см $^{-1}$ (рис. 6).

Фізико-механічні показники покриттів на основі отриманих продуктів представлені в табл. 3.

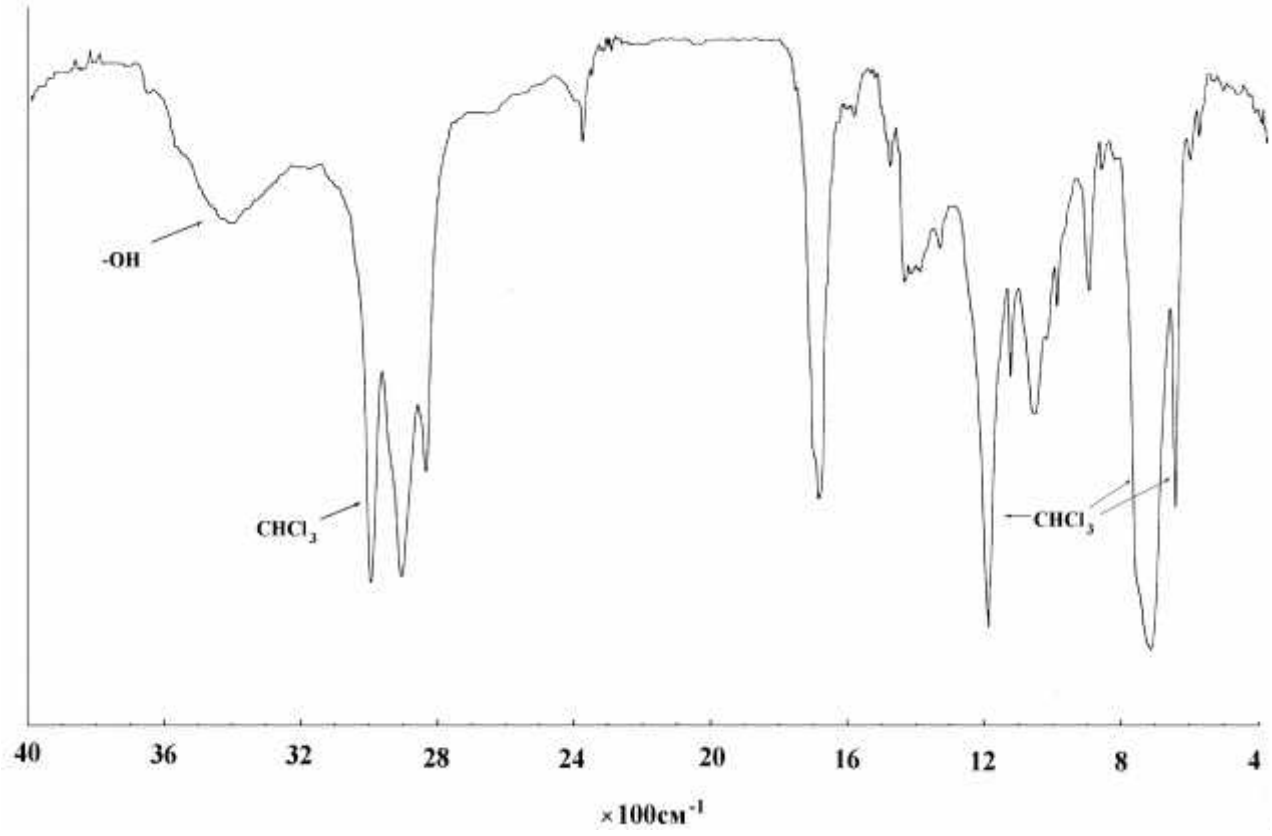


Рис. 6. Інфра-червоний спектр продукту взаємодії ОЕМК (2 : 3) та ЕФУ, використовувався розчинник – хлороформ

Термогравіметричні та диференціально-термічні дослідження отверджених полімерів зображені на рис. 7.

Таблиця 3

Фізико-механічні властивості отриманих матеріалів

Назва показника	Назва продукту, що досліджувався		
	ЕФУ – ОЕМК (2 : 3)	ЕФУ – ОЕМК (5 : 6)	ЕФУ – ОЕЯК (2 : 3)
Час висихання плівки до ступеню 3 при 150 ºС, год.	1,5	1,5	2,5
Твердість, у. о.	0,35	0,18	0,25
Міцність до удару, см	50	50	50
Міцність до згинання, мм	1	1	1
Адгезія, бали	1	1	1
Вміст тривимірного полімеру, %	86	75	68

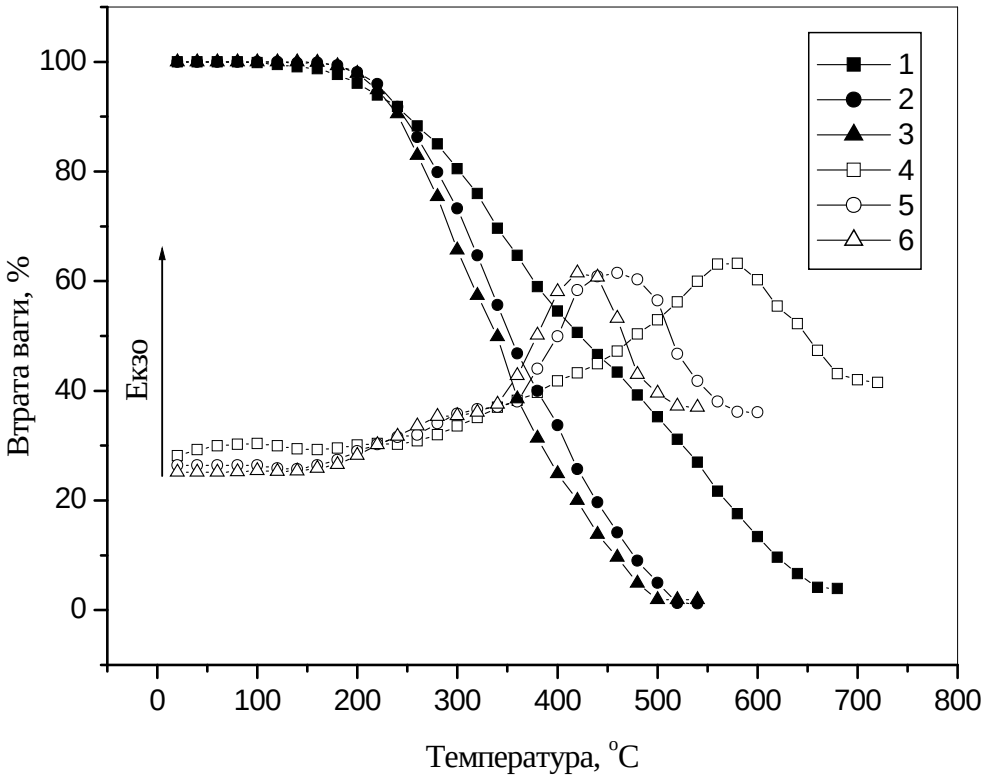


Рис. 7. Термогравіметричний аналіз полімерів на основі продуктів взаємодії ЕФУ з олігоестерами:
1, 4 – продукт взаємодії ЕФУ з МК; 2,5 – продукт взаємодії ЕФУ з ОЕМК (2 :3);
3,6 – продукт взаємодії ЕФУ з ОЕЯК (2:3);
темний знак – криві ТГ; прозорий знак – криві ДТА

П’ять відсотків маси втрачається в середньому при 220 °С, руйнування зразка супроводжується екзотермічним ефектом, максимум якого при t = 450 °С.

Висновки:

1. Таким чином, нам не вдалося підтвердити протікання реакції ДА між фурановими та малеїнатними подвійними зв'язками в даному інтервалі температур в середині та по кінцях олігомерної структури, але не зважаючи на це отримані матеріали утворюють сітчасті полімери за рахунок полімеризації кінцевих фуранових кілець.

2. З аналізу їх структури та властивостей покриттів на їх основі можна зробити висновок про можливе використання отриманих олігомерних продуктів як модифікаторів та пластифікаторів фуранових смол та інших олігомерів, що відрізняються ламкістю.

Список літератури: **1.** Пат 3562 Україна, МКИ CO1B31/00, CO8L63/04. Спосіб одержання полімерних покриттів: Пат. 3562 Україна, МКИ CO1B31/00, CO8L63/04; *А.М. Каратєєв, Л.А. Сумцова, Д.О. Літвінов, А.Г. Корягін*. – № 20040806590; Заявл. 06. 08. 2004; Опубл. 15.11.2004; Бюл. № 11. **2.** *Каратеев А. М., Корягин А. Г., Литвинов Д. А., Сумцова Л.А.* Новые сетчатые полимеры на основе линейных олигомерных систем // Олигомеры – 2005: IX Междунар. конференция по химии и физикохимии олигомеров. Одесса, 13 – 16 сен. 2005 г. – Одесса; К.; Москва – Черноголовка – Одесса, 2005. – С. 275. **3.** *Литвинов Д.А., Сумцова Л.А., Каратеев А.М.* Комплексние ониевие соли – катализаторы полимеризации производних фурфурилглицидилового эфира. // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 5. – С. 152 – 155. **4.** *Литвинов Д.А., Ребров Д.С., Сумцова Л.А., Каратеев А.М.* Кінетика фотополімеризації похідних фурфурилгліцидного етеру. // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 4. – С. 152 – 155. **5.** *James R., David R.* Removable Foams Based on an Epoxy Resin Incorporating Reversible Diels–Alder Adducts. // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – Vol. 85. – P. 1496 – 1502. **6.** *Gheneim R., Perez-Berumen C., Gandini A.* Diels-Alder Reactions with Novel Polymeric Dienes and Dienophiles: Synthesis of Reversibly Cross-Linked Elastomers. // Macromolecules. – 2002. – Vol. 35, № 19. – P. 7246 – 7253. **7.** *Kamahori K., Tada Sh., Ito K., Itsuno Sh.* Optically Active Polymer Synthesis by Diels–Alder Polymerization with Chirally Modified Lewis Acid Catalyst. // Macromolecules. – 1999. – Vol. 32, № 3. – P. 541 – 547. **8.** *Gandini A., Belgacem M.N.* Furan in Polymer Chemistry. // Prog. Polym. Sci. – 1997. – Vol. 22. – P. 1203 – 1379. **9.** *Малиновский М. С., Гольцев В. И.* Получение глицидилового эфира и его взаимодействие со спиртами и вторичными аминами. // Укр. хим. ж. – 1967. – Т. 33, № 9. – С. 920 – 924.

Надійшла до редколегії 30.10.07